



Europäisches Patentamt
Eur p an Patent Offic
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 650 985 A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 94116769.4

⑬ Int. Cl. A: **C08F 220/12, C08F 212/06,
C08F 2/02, C08F 2/06,
C09D 133/04, C09D 5/03**

⑭ Anmeldetag: 25.10.94

⑮ Priorität: 03.11.93 DE 4337480

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.05.95 Patentblatt 95/18

⑰ Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT SE

⑰ Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen (DE)

⑱ Erfinder: **Kempter, Fritz Erdmann, Dr.**
L 2.14
D-68161 Mannheim (DE)
Erfinder: **Nlessner, Manfred, Dr.**
Götenstr. 25
D-67105 Schifferstadt (DE)
Erfinder: **Diener, Ralph, Dr.**
Reiniggasse 2a
D-67187 Wachenheim (DE)
Erfinder: **Renz, Hans, Dr.**
Gartenstr. 45
D-67149 Meckenheim (DE)
Erfinder: **Welsa, Wolfram, Dr.**
Am Speyerer Weg 40
D-67112 Mutterstadt (DE)

⑳ Vernetzbare Pulverbindemittel.

㉑ Vernetzbare Copolymerisate mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1500 bis 8000 und einer Molekulargewichtsverteilung entsprechend einer Polydispersität von 1 bis zu 4,0, welche aus

- 50 bis 85 mol-% eines Monomeren (a) mit dem Strukturelement der Methacrylsäure,
 - 15 bis 50 mol-% eines Monomeren (b) mit dem Strukturelement der Acrylsäure, des Styrols oder eines Styrolderivates und
 - 0 bis 20 mol-% weiterer radikalisch polymerisierender Comonomeren (c) aufgebaut sind, wobei
 - 5 bis 40 mol-% der Gesamtmenge der Monomeren (a) bis (c) funktionelle Gruppen tragende Monomeren (d) sind, über die eine Vernetzung durch Kondensations- oder Additionsreaktionen mit einem Vernetzungsmittel herbeigeführt werden kann,
- erhältlich durch radikalische Substanz- oder Lö-

sungspolymerisation bei einer Temperatur von 140 bis 220 °C und einer mittleren Verweilzeit von 2 bis 90 min.

Die vernetzbaren Copolymerisate finden insbesondere als Bindemittel für die Pulverlackbeschichtungen Verwendung.

EP 0 650 985 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft neue vernetzbare Copolymerisate mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1500 bis 6000 und einer Molekulargewichtsverteilung entsprechend einer Polydispersität von 1 bis zu 4,0, welche aus

- a) 50 bis 85 mol-% eines Monomeren (a) mit dem Strukturelement der Methacrylsäure,
- b) 15 bis 50 mol-% eines Monomeren (b) mit dem Strukturelement der Acrylsäure, des Styrols oder eines Styrolderivates und
- c) 0 bis 20 mol-% weiterer radikalisch polymerisierender Comonomeren (c),

aufgebaut sind, wobei

- d) 5 bis 40 mol-% der Gesamtmenge der Monomeren (a) bis (c) funktionelle Gruppen tragende Monomeren (d) sind, über die eine Vernetzung durch Kondensations- oder Additionsreaktionen mit einem Vernetzungsmittel herbeigeführt werden kann,

erhältlich durch radikalische Substanz- oder Lösungspolymerisation bei einer Temperatur von 140 bis 220 °C und einer mittleren Verweilzeit von 2 bis 90 min.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser vernetzbaren Copolymerisate, die Verwendung der hiernach erhaltenen vernetzbaren Copolymerisate als Beschichtungsmittel, Zubereitungen, welche diese Copolymerisate enthalten, sowie mit Überzügen versehene Gegenstände, die unter Verwendung dieser Copolymerisate erhältlich sind.

Vernetzbare Copolymerisate mit enger Molekulargewichtsverteilung und niedrigem Molekulargewicht, die überwiegend aus Methacrylsäure oder ihren Derivaten aufgebaut sind, sind allgemein bekannt.

Diese Produkte werden vorzugsweise als Pulverbindemittel zur Herstellung von Überzugsmitteln auf dem Lackgebiet eingesetzt.

Speziell sind in der DE-A 2 328 013 Hydroxylgruppen tragende Copolymerisate mit einem Molekulargewicht von 3000 bis 10000 beschrieben, die zu mehr als 75 mol-% aus Methacrylsäure aufgebaut sind und sich zu Pulverbindemitteln verarbeiten lassen. Bevorzugte Herstellungsverfahren sind die Substanz- oder Lösungsmittelpolymerisation in einem Rührkessel oder Rohrreaktor, wobei die Verweilzeiten im Reaktor 30 min bis ca. 4 Stunden und die Reaktionstemperaturen 40 bis 180 °C betragen. Zur Molekulargewichtsverteilung der Copolymerisate werden keine Angaben gemacht.

Die DE-A 2 240 312 betrifft pulverförmige, mit Glycidylgruppen funktionalisierte Copolymerisate, hergestellt aus Gemischen von Monomeren, die bis zu ca. 80 mol-% das Strukturelement der Methacrylsäure enthalten. Sie weisen eine Glasübergangstemperatur von 40 bis 90 °C und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 2500 bis 8500 auf.

Die Herstellung erfolgt bevorzugt durch Lösungspolymerisation über mehrere Stunden hinweg bei ca. 110 °C.

Die DE-A 4 203 278 hat allgemein ein spezielles Polymerisationsverfahren zum Gegenstand, bei dem die Emulsions- oder Lösungspolymerisation in dünner Schicht zwischen der Innenwand eines zylindrischen Rohrreaktors und einem darin rotierenden zylindrischen Rotor (Ringspalt-Dünnschichtreaktor) stattfindet. Diese Methode gestattet es, wegen der wirksamen Wärmeabfuhr auch sehr exotherme Polymerisationen bei hohen Temperaturen in kurzer Zeit vorzunehmen, und sie ist von besonderem Vorteil für die Herstellung von Polymerisaten mit enger Molekulargewichtsverteilung.

Die an Pulverbindemittel gestellten vielfältigen, zum Teil divergierenden Anforderungen hinsichtlich der Verarbeitungseigenschaften und der Gebrauchseigenschaften der damit hergestellten Lacküberzüge werden von den bisher bekannten Polymerisaten nicht zufriedenstellend erfüllt.

Die Pulver sollen frei fließbar bleiben, wenn sie bei Herstellung, Lagerung und Transport einer erhöhten Temperatur bis ca. 50 °C ausgesetzt sind. Diese Eigenschaft wird auch als Blockfestigkeit bezeichnet. Andererseits soll jedoch die Einbrenntemperatur, bei der die Pulver verfließen und durch eine Vernetzungsreaktion ausgehärtet werden, möglichst niedrig liegen, damit die Bindemittel auch zur Beschichtung von hitzempfindlichen Substraten verwendet werden können. Eine zusätzliche Bedingung ist, daß die Pulver beim Einbrennvorgang zunächst homogen verfilmen und erst anschließend unter Vernetzung aushärteten. Ist dies nicht gewährleistet, so resultieren Überzüge mit unbefriedigenden anwendungstechnischen Eigenschaften. Eine schnelle Verfilmung in einem engen Temperaturintervall, die noch nicht wesentlich durch die Vernetzungsreaktion beeinträchtigt wird, setzt bekanntermaßen ein relativ geringes, jedoch möglichst einheitliches Molekulargewicht des Polymeren voraus. Die bisher bekannten Pulverlackbindemittel lassen insoweit noch zu wünschen übrig.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, diesen Mängeln, vor allem im Falle der Pulverlackbindemittel, abzuhelfen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Copolymerisate gefunden.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n der erfindungsgemäßen Polymerisate liegt zwischen 1500 und 6000, insbesondere zwischen 2000 und 4000.

Die Polydispersität M_w/M_n , der Quotient aus dem zahlenmittleren und dem gewichtsmittleren Molekulargewicht der Copolymerisate, stellt ein Maß für die Molekulargewichtsverteilung der Copolymerisate dar und hat im Idealfall den Wert 1, jedoch genügen für die Praxis auch Werte unter

4,0, insbesondere unter 3,5.

Die Angaben zur Polydispersität sowie zum zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekulargewicht M_n und M_w , beziehen sich hier auf gelpermationschromatographische Messungen, wobei Polystyrol als Standard verwendet wurde. Die Methode ist im Analytiker-Taschenbuch Bd. 4, Seiten 433 bis 442, Berlin 1984 beschrieben.

Die Bildung von Copolymerisaten geringer Polydispersität ist besonders begünstigt, wenn Reaktionstemperaturen von 140 bis 220, bevorzugt von 150 bis 190 und besonders bevorzugt von 150 bis 180 °C sowie Reaktionszeiten von 2 bis 90, bevorzugt von 4 bis 30 und besonders bevorzugt von 6 bis 20 Minuten gewählt werden.

Falls Monomere oder Lösungsmittel mitverwendet werden, deren Siedepunkte unterhalb der Reaktionstemperatur liegen, ist die Reaktion zweckmäßigerweise unter Druck, vorzugsweise unter dem Eigendruck des Systems durchzuführen. Höhere Drücke als 30 bar sind in der Regel jedoch nicht erforderlich.

Derartige Polymerisationsbedingungen lassen sich vor allem in einem Ringspalt-Dünnschichtreaktor mit Rückführungseinrichtung aufrecht erhalten, da hier die exotherme Polymerisation wegen des günstigen Verhältnisses von Wärmeaustauschfläche zu Reaktionsvolumen unter weitgehend isothermen Bedingungen durchführbar ist.

Copolymerisationen in Ringspalt-Dünnschichtreaktoren sind z.B. in der DE-A 4 203 277 und DE-A 4 203 278 beschrieben. Sie sind allgemein bekannt und können z.B. in der Art eines mit einem Rotor ausgestatteten Rohrreaktors ausgeführt werden und sind z.B. von der Fa. Buss SMS GmbH Verfahrenstechnik erhältlich. Sie sind vorzugsweise mit einer Vorrichtung ausgestattet, mit dem ein Teil des Produktes an den Reaktoreintritt zurückgeführt werden kann.

Andere Polymerisationsapparate, z.B. Rührkessel, kommen ebenfalls in Betracht, sofern für eine ausreichende Wärmeabfuhr gesorgt wird.

Man kann die Polymerisation in Substanz ausführen, jedoch ist die Lösungspolymerisation wegen der geringen Viskosität der entstehenden Polymerlösungen im allgemeinen zu bevorzugen. Die Menge der Lösungsmittel beträgt im allgemeinen 0 bis 30, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomere.

Als Lösungsmittel eignen sich alle Flüssigkeiten, die sich gegenüber den Reaktionspartnern inert verhalten, also beispielsweise Ether wie Ethylenglycoläther und Ethyldiglycoläther, Ester wie Butylacetat und Ketone wie Methyläthylketon. Besonders vorteilhaft werden regelnde Lösungsmittel verwendet wie Alkylaromaten, z.B. Toluol, Xylol und besonders Cumol und m-Xylol sowie aliphatische

Alkohole, z.B. Isopropanol.

Es empfiehlt sich meistens, den Umsatz auf 70 bis 95, vorzugsweise 80 bis 90 mol-% zu begrenzen, da man auf diese Weise engere Molekulargewichtsverteilungen erzielt. Nicht umgesetzte Monomere sowie flüchtige Oligomere und das Lösungsmittel werden nach üblicher destillativer Abtrennung vom Polymeren zweckmäßigerweise wieder in die Polymerisation zurückgeführt.

Als Polymerisationsinitiatoren eignen sich vor allem solche radikalbildenden Verbindungen, deren Zerfallstemperatur bei 140 bis 200 °C liegt, also beispielsweise Di-tert.-butylperoxid und Dibenzoylperoxid.

Die Menge der Initiatoren beträgt vorzugsweise 0,5 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 5 mol-% der Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

Bezüglich der stofflichen Zusammensetzung der Copolymerisate ist zu betonen, daß es unabhängig von der Art des restlichen Molekülteils auf den verhältnismäßig hohen Anteil der Monomeren (a) mit dem Strukturelement



der Methacrylsäure ankommt und daß es prinzipiell keine Rolle spielt, welchem Monomertyp (a) bis (c) die Monomeren (d) mit den funktionellen Gruppen angehören. Zum Monomertyp (a) zählen somit Monomere mit nicht-reaktionsfähigen Resten und solche vom Typ (d). Im folgenden werden zunächst die erstgenannten Monomeren und danach die Monomeren (d) mit den funktionellen Gruppen näher erläutert.

Bei den Monomeren (a) sind in erster Linie die C₁- bis C₁₂-Alkylester der Methacrylsäure zu nennen, beispielsweise Ethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat sowie n-Butylmethacrylat und vor allem Methylmethacrylat. Ferner kommen Methoxyethylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat und Benzylmethacrylat in Betracht.

Beispiele für gut geeignete Monomeren (b) sind C₁- bis C₁₂-Alkylester der Acrylsäure wie iso- und n-Butylacrylat sowie vor allem Methylacrylat und außer Styrol und 1-Methylstyrol beispielsweise 4-tert.-Butylstyrol und 2-Chlorstyrol.

Als weitere radikalisch polymerisierbare Monomeren (c) seien Vinylester von C₂- bis C₆-Carbonsäuren, wie vor allem Vinylacetat und Vinylpropionat, Vinylhalogenide wie Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, konjugierte Diene wie Butadien und Isopren, Vinylether von C₁- bis C₂₀-Alkanolen, z.B. Vinyl-iso-butylether, Acrylnitril, Methacrylnitril und

die C₁- bis C₁₀-Alkylester der Crotonsäure und der Maleinsäure genannt. Ferner kommen heterocyclische Vinylverbindungen wie 2-Vinylpyridin und N-Vinylpyrrolidon in Betracht. Von besonderer Bedeutung ist Maleinsäureanhydrid.

Die Monomeren (d), die jeder der Klassen (a) bis (c) angehören können, tragen funktionelle Gruppen, über die einer Vernetzungskomponente, welche komplementäre Gruppen trägt, die thermische Vernetzung der Copolymerisate durch eine Kondensations- oder vorzugsweise Additionsreaktion bewirkt werden kann. Solche funktionellen Gruppen sind z.B. die Hydroxylgruppe, die Carbonsäureamidgruppe, die Hydroxycarbonylgruppe, die Carbonsäureanhydridgruppe, die Carbanhydridgruppe, die Aminogruppe, die Carbonylgruppe in Aldehyd- oder Ketonfunktion, die Isocyanatgruppe und vor allem die Carboxylgruppe und die Epoxidgruppe.

Bevorzugt sind Copolymerisate, die die Hydroxylgruppe in Kombination mit der Epoxidgruppe oder der Carboxylgruppe enthalten.

Entsprechende Monomere sind in erster Linie die relativ preiswerten Verbindungen 2-Hydroxyethylacrylat und -methacrylat, Allylalkohol, 2-Aminoethylacrylat und -methacrylat, Acrolein, Methacrolein und Vinylalketon, Acrylamid und Methacrylamid, Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat (TMI) und 4-Isocyanatostyrol sowie vor allem Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure und deren Anhydride, Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat.

Die Polymerisate sind aufgebaut aus 50 bis 85 mol-%, bevorzugt 55 bis 75 mol-% und besonders bevorzugt 60 bis 75 mol-% einem oder mehreren der Monomeren (a).

15 bis 50 mol-% und bevorzugt 25 bis 45 mol-% einem oder mehreren der Monomeren (b), und 0 bis 20 mol-%, bevorzugt 5 bis 15 mol-% einem oder mehreren der Monomeren (c).

Der Anteil der Monomeren (d) an der Gesamtmenge der Monomeren (a), (b) und (c) beträgt 5 bis 40 mol-%, bevorzugt 10 bis 27,5 mol-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 mol-%.

Dieser Anteil entspricht im Regelfall der Menge der funktionellen Gruppen im Vernetzungsmittel, kann jedoch auch größer sein, wenn das vernetzte Copolymerisat noch freie Gruppen der genannten Art enthalten soll, die zwar nicht der Vernetzung, dafür aber der Abwandlung der Eigenschaften des vernetzten Polymeren dienen, etwa um es weniger elektrostatisch aufladbar zu machen. Solche freien Gruppen sind insbesondere die Carboxylgruppe, die Hydroxylgruppe und die Amidogruppe.

Bei Umsätzen von weniger als 100% wird die gewünschte Zusammensetzung des Polymerisates (a) selten der eingesetzten Monomerenmischung entsprechen, weil die Monomeren mit unterschiedlicher Geschwindigkeit polymerisieren. In

solchen Fällen ist es erforderlich, den Anteil der jeweiligen Monomeren an dem Monomerenmisch entsprechend ihrer Reaktionsgeschwindigkeit anzupassen. Diese Anpassung kann beispielsweise so erfolgen, daß man die Zusammensetzung der nicht umgesetzten abdestillierten Monomerenmischung analysiert und so auf die Zusammensetzung des Copolymerisates zurückschließt. Grundsätzlich wird es beispielsweise erforderlich sein, den Anteil der Methacrylsäurederivate relativ hoch zu wählen und z.B. den der Styrolmonomeren zu erniedrigen.

Demgemäß enthalten die Monomerenmischungen üblicherweise

60 bis 95 mol-%, bevorzugt 65 bis 90 mol-% und besonders bevorzugt 70 bis 85 mol-% eines oder mehrere der Monomeren (a),

5 bis 40 mol-% und bevorzugt 10 bis 35 mol-% eines oder mehrere der Monomeren (b), und 0 bis 35 mol-%, bevorzugt 5 bis 20 mol-% eines oder mehrere der Monomeren (c).

Der Anteil der Monomeren (d) an der Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren (a), (b) und (c) beträgt 5 bis 40 mol-%, bevorzugt 10 bis 27,5 mol-%.

Vorzugsweise befreit man die Copolymerisate im Anschluß an ihre Herstellung destillativ vom Lösungsmittel und von überschüssigen Monomeren und entfernt die verbleibenden geringen Mengen an Restmonomeren und flüchtigen Oligomeren bei vermindertem Druck oder Durchleiten von Stickstoff durch die Schmelze.

Hierzu ist auf Grund der hohen Glasübergangstemperaturen der Polymerisate und der zum Teil hohen Siedepunkte der Monomeren ein kontinuierlich betriebener in Reihe geschalteter Dünnstichtverdampfer besonders gut geeignet, in dem das Copolymerisat vorzugsweise bei Temperaturen von 190 bis 220°C oberhalb der Polymerisationsstemperatur entgast wird.

Die Copolymerisate sind in dieser Form handelsfähig. Meistens überführt man sie in eine gebrauchsfertige Zubereitung, indem man sie mit der Vernetzungskomponente vermischt und von der Mischung eine Lösung oder Dispersion herstellt.

Entsprechend dem Hauptanwendungsgebiet der Pulverlacke verarbeitet man die trockenen Mischungen jedoch vorzugsweise wie üblich, gewünschtenfalls zusammen mit Zusatzstoffen wie Pigmenten, Vernetzungskatalysatoren, Stabilisatoren, Mattierungsmitteln und Verlaufshilfsmitteln in an sich bekannter Weise zu Pulvern des mittleren Teilchendurchmessers von 10 bis 100 µm.

Geeignete Vernetzungsmittel für die erfindungsgemäßen Polymerisate mit funktionellen Gruppen sind grundsätzlich alle Verbindungen mit mehreren funktionellen Gruppen, die zu den funktionellen Gruppen des Copolymerisates komple-

mentär sind. Bevorzugt sind solche Reaktionspartner, mit denen die Reaktion erst bei erhöhten Temperaturen, d.h. bei Temperaturen wenig oberhalb des Glasübergangsbereiches, abzuagieren, da eine vor der Verfilmung einsetzende Härtingsreaktion die Verfilmung zu einer fehlerfreien, glänzenden Oberfläche stören kann. Weiterhin sind solche Vernetzungsmittel geeignet, deren Schmelz- oder Erweichungspunkt über dem Bereich des Glasübergangsbereiches der erfindungsgemäßen Polymeren liegt oder besonders bevorzugt 5 bis 10°C oberhalb dieser Temperatur.

Besonders geeignete Binder-Vernetzungsmittel-Systeme können sowohl als Binder- als auch als Vernetzungsmittel die erfindungsgemäßen Polymerisate enthalten, wobei z.B. der Binder eine Polycarbonsäure und der Härter eine Polyglycidylverbindung ist. Weiterhin kommen als Härter auch andere Polymere, wie Polyepoxid-Harze, Isocyanat- oder Hydroxylgruppen tragende Polyurethane in Frage, sofern die erfindungsgemäßen polymeren Bindemittel mit komplementären Gruppen funktionalisiert sind.

In gleicher Weise geeignet sind Vernetzungsmittel, die die genannten funktionellen Gruppen in verkapselter Form enthalten und die funktionelle Gruppe erst beim Einbrennen freisetzen.

Mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten stehen einkomponentige Binder-Härter-Systeme zur Verfügung, bei denen die Temperaturdifferenz zwischen maximal zulässiger Lagertemperatur und erforderlicher Einbrenntemperatur besonders gering ist.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate haben in der Regel hohe Glasübergangstemperaturen von 40 bis 90°C und Erweichungstemperaturen von 70 bis 110°C, wie es für die Schmelzreaktion und die Verfilmung erwünscht ist.

Die Einbrenntemperatur liegt bevorzugt bei 120 bis 170°C, bevorzugt bei 130 bis 150°C.

Die Einbrennzeiten liegen bei 4 bis 10, bevorzugt bei 15 bis 30 und besonders bevorzugt bei 20 bis 25 Minuten.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate können als Bindemittel zusammen mit anderen Stoffen wie den üblichen anorganischen Füllstoffen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate können in Pulverform, aber auch in Form von wässrigen Dispersionen oder Lösungen in organischen Lösemitteln verwendet werden. Es handelt sich bei den Dispersionen oder Lösungen vorzugsweise um solche mit hohem Feststoffgehalt, vorzugsweise mit mindestens 50, besonders bevorzugt mindestens 60 und ganz besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-% Polymer (fest), bezogen auf die Lösung oder Dispersión.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate dienen als Beschichtungsmittel für beliebige Substrate wie Metalle, Holz, Spanplatten oder Kunststoffe. Besonders geeignet sind die Verbindungen als unpigmentierter Decklack bei der Autokarosseriebeschichtung.

Beispiel 1

In einen 5 l-Reaktor wurde bei 180°C zu einer Vorlage aus 350 g Isopropanol während 1 Stunde kontinuierlich eine Mischung aus 1000 g Glycidylmethacrylat, 600 g Styrol, 320 g Methylacrylat, 2080 g Methylmethacrylat und 77,8 g Di-tert-butylperoxid gegeben. Anschließend wurde innerhalb von 10 Minuten eine Lösung von 4 g Di-tert-butylperoxid in 94 g Isopropanol zugesetzt. Die Mischung wurde noch weitere 15 Minuten nachpolymerisiert, wonach die Polymerisation durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen wurde. 468 g der Polymerisatlösung wurden mit 375 g Xylol verdünnt, filtriert und in einen Dünnschichtverdampfer bei 200°C und einem Druck von 1 mbar von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Es wurden 142 g eines Copolymerisates erhalten, das eine Glasübergangstemperatur T_g von 53°C, einen Erweichungspunkt von 81°C, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 2340, eine Polydispersität von 2,5 sowie 1,58 Epoxymilläquivalente pro g (vgl. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 8, 3. Auflage von 1957, Seite 436) aufwies.

Beispiel 2

In einen 5 l-Reaktor wurde bei 180°C zu einer Vorlage aus 600 g Isopropanol während 90 Minuten kontinuierlich eine Mischung aus 990 g Glycidylmethacrylat, 360 g Styrol, 210 g Hydroxyethylacrylat, 2080 g Methylmethacrylat und 54,4 g Di-tert-butylperoxid gegeben. Anschließend wurde innerhalb von 10 min eine Lösung von 4 g Di-tert-butylperoxid in 150 g Isopropanol zugesetzt. Die Mischung wurde noch weitere 15 Minuten nachpolymerisiert, wonach die Polymerisation durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen wurde. 579 g der Polymerisatlösung wurden mit 347 g Xylol verdünnt und, wie in Beispiel 1 beschrieben, weiterverarbeitet.

Es wurden 300 g eines Copolymerisates erhalten, das eine Glasübergangstemperatur T_g von 54°C, einen Erweichungspunkt von 88°C, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 2830, eine Polydispersität von 2,5 und 1,58 Epoxymilläquivalente pro g aufwies.

Beispiel 3

In einen 5 l Reaktor wurde bei 170 °C zu einer Vorlage aus 600 g Cumol während 60 Minuten kontinuierlich eine Mischung aus 900 g Glycidylmethacrylat, 360 g Styrol, 300 g Hydroxyethylacrylat, 1440 g Methylmethacrylat und 54,8 g Di-tert-butylperoxid kontinuierlich gegeben. Anschließend wurde innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 4 g Di-tert-butylperoxid in 150 g Isopropanol zugesetzt. Die Mischung nach weiteren 15 Minuten nachpolymerisiert, wonach die Polymerisation durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen wurde. Das entstandene Polymerisat wurde mit Xylol auf die doppelte Menge verdünnt und, wie in Beispiel 1 beschrieben, weiterverarbeitet.

Das Copolymerisat wies eine Glasübergangstemperatur T_g von 55 °C, einen Erweichungspunkt von 93 °C, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 3000, eine Polydispersität von 3,1 und 1,71 Epoxymilläquivalente pro g auf.

Beispiel 4

In einen 5 l Reaktor wurde bei 160 °C zu einer Vorlage aus 600 g Isopropanol während 60 Minuten kontinuierlich eine Mischung aus 1050 g Hydroxyethylmethacrylat, 360 g Styrol, 1010 g Methylmethacrylat, 480 g Methylacrylat und 57,8 g Di-tert-butylperoxid während 60 Minuten gegeben. Anschließend wurde innerhalb von 10 Minuten eine Lösung von 4 g Di-tert-butylperoxid in 150 g Isopropanol zugesetzt. Die Mischung wurde noch weitere 15 Minuten nachpolymerisiert, wonach die Polymerisation durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen wurde. Das Polymerisat wurde mit 1875 g Xylol verdünnt und filtriert. Davon wurden 720 g, wie in Beispiel 1 beschrieben, weiterverarbeitet.

Es wurden 324 g eines Copolymerisates erhalten, das eine Glasübergangstemperatur T_g von 59 °C, einen Erweichungspunkt von 94 °C, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1700, eine Polydispersität von 2,3 und eine OH-Zahl von 134 aufwies.

Beispiel 5

In einen 5 l-Reaktor wurde bei 170 °C zu einer Vorlage aus 600 g Cumol während 60 Minuten kontinuierlich eine Mischung aus 900 g Methacrylsäure, 240 g Methylacrylat, 1050 g Methylmethacrylat und 81,9 g Di-tert-butylperoxid während 1 Stunde gegeben. Anschließend wurde innerhalb von 10 Minuten eine Lösung von 4 g Di-tert-butylperoxid in 159 g Cumol zugesetzt. Die Mischung wurde noch weitere 15 Minuten nachpolymerisiert, wonach die Polymerisation durch Abküh-

len auf Raumtemperatur abgebrochen wurde. 2794 g der Polymerisatlösung wurden mit 720 g Isopropanol verdünnt und filtriert. Davon wurden 705 g, wie in Beispiel 1 beschrieben, weiterverarbeitet.

Es wurden 237 g eines Copolymerisates erhalten, das eine Glasübergangstemperatur T_g von 49 °C, einen Erweichungspunkt von 63 °C, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1530, eine Polydispersität von 2,7 und eine OH-Zahl von 134 aufwies.

Beispiel 6

In einen 5 l Reaktor wurde bei 170 °C zu einer Vorlage aus 750 g Cumol während 60 Minuten kontinuierlich eine Mischung aus 90 g Acrylsäure, 270 g Maleinsäureanhydrid, 330 g Styrol, 405 g n-Butylacrylat, 1905 g Methylmethacrylat und 64 g Di-tert-butylperoxid während 1 Stunde gegeben. Die Mischung wurde noch weitere 5 Minuten nachpolymerisiert, wonach die Polymerisation durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen wurde. Die Polymerisatlösung wurde mit 1875 g Cumol verdünnt und danach filtriert. Davon wurden 550 g, wie in Beispiel 1 beschrieben, weiterverarbeitet.

Es wurden 239 g eines Copolymerisates erhalten, das eine Glasübergangstemperatur T_g von 51 °C, einen Erweichungspunkt von 87 °C, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1890, eine Polydispersität von 2,5 und eine Säurezahl von 134 und 0,78 Anhydridmilläquivalente pro g aufwies.

Patentsprüche

1. Vernetzbare Copolymerisate mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1500 bis 6000 und einer Molekulargewichtsverteilung entsprechend einer Polydispersität von 1 bis zu 4,0, welche aus
 - a) 50 bis 85 mol-% eines Monomeren (a) mit dem Strukturelement der Methacrylsäure,
 - b) 15 bis 50 mol-% eines Monomeren (b) mit dem Strukturelement der Acrylsäure, des Styrols oder eines Styrolderivates und
 - c) 0 bis 20 mol-% weiterer radikalisch polymerisierender Comonomeren (c) aufgebaut sind, wobei
 - d) 5 bis 40 mol-% der Gesamtmenge der Monomeren (a) bis (c) funktionelle Gruppen tragende Monomeren (d) sind, über die eine Vernetzung durch Kondensations- oder Additionsreaktionen mit einem Vernetzungsmittel herbeigeführt werden kann,
- erhältlich durch radikalische Substanz- oder Lösungspolymerisation bei einer Temperatur von 140 bis 220 °C und einer mittleren Verweilzeit von 2 bis 90 min.

2. Vernetzbare Copolymerisate nach Anspruch 1, erhältlich durch Polymerisation nach der Methode der Dünnschichtpolymerisation.
3. Vernetzbare Copolymerisate nach Anspruch 1 5
55 bis 80 mol-% eines Monomeren (a)
20 bis 45 mol-% eines Monomeren (b)
0 bis 10 mol-% eines Monomeren (c).
4. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1500 bis 6000 und einer Molekulargewichtsverteilung entsprechend einer Polydispersität von 1 bis 4,0, durch radikalische Polymerisation einer Monomerenmischung enthaltend 10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995
1000
1005
1010
1015
1020
1025
1030
1035
1040
1045
1050
1055
1060
1065
1070
1075
1080
1085
1090
1095
1100
1105
1110
1115
1120
1125
1130
1135
1140
1145
1150
1155
1160
1165
1170
1175
1180
1185
1190
1195
1200
1205
1210
1215
1220
1225
1230
1235
1240
1245
1250
1255
1260
1265
1270
1275
1280
1285
1290
1295
1300
1305
1310
1315
1320
1325
1330
1335
1340
1345
1350
1355
1360
1365
1370
1375
1380
1385
1390
1395
1400
1405
1410
1415
1420
1425
1430
1435
1440
1445
1450
1455
1460
1465
1470
1475
1480
1485
1490
1495
1500
1505
1510
1515
1520
1525
1530
1535
1540
1545
1550
1555
1560
1565
1570
1575
1580
1585
1590
1595
1600
1605
1610
1615
1620
1625
1630
1635
1640
1645
1650
1655
1660
1665
1670
1675
1680
1685
1690
1695
1700
1705
1710
1715
1720
1725
1730
1735
1740
1745
1750
1755
1760
1765
1770
1775
1780
1785
1790
1795
1800
1805
1810
1815
1820
1825
1830
1835
1840
1845
1850
1855
1860
1865
1870
1875
1880
1885
1890
1895
1900
1905
1910
1915
1920
1925
1930
1935
1940
1945
1950
1955
1960
1965
1970
1975
1980
1985
1990
1995
2000
2005
2010
2015
2020
2025
2030
2035
2040
2045
2050
2055
2060
2065
2070
2075
2080
2085
2090
2095
2100
2105
2110
2115
2120
2125
2130
2135
2140
2145
2150
2155
2160
2165
2170
2175
2180
2185
2190
2195
2200
2205
2210
2215
2220
2225
2230
2235
2240
2245
2250
2255
2260
2265
2270
2275
2280
2285
2290
2295
2300
2305
2310
2315
2320
2325
2330
2335
2340
2345
2350
2355
2360
2365
2370
2375
2380
2385
2390
2395
2400
2405
2410
2415
2420
2425
2430
2435
2440
2445
2450
2455
2460
2465
2470
2475
2480
2485
2490
2495
2500
2505
2510
2515
2520
2525
2530
2535
2540
2545
2550
2555
2560
2565
2570
2575
2580
2585
2590
2595
2600
2605
2610
2615
2620
2625
2630
2635
2640
2645
2650
2655
2660
2665
2670
2675
2680
2685
2690
2695
2700
2705
2710
2715
2720
2725
2730
2735
2740
2745
2750
2755
2760
2765
2770
2775
2780
2785
2790
2795
2800
2805
2810
2815
2820
2825
2830
2835
2840
2845
2850
2855
2860
2865
2870
2875
2880
2885
2890
2895
2900
2905
2910
2915
2920
2925
2930
2935
2940
2945
2950
2955
2960
2965
2970
2975
2980
2985
2990
2995
3000
3005
3010
3015
3020
3025
3030
3035
3040
3045
3050
3055
3060
3065
3070
3075
3080
3085
3090
3095
3100
3105
3110
3115
3120
3125
3130
3135
3140
3145
3150
3155
3160
3165
3170
3175
3180
3185
3190
3195
3200
3205
3210
3215
3220
3225
3230
3235
3240
3245
3250
3255
3260
3265
3270
3275
3280
3285
3290
3295
3300
3305
3310
3315
3320
3325
3330
3335
3340
3345
3350
3355
3360
3365
3370
3375
3380
3385
3390
3395
3400
3405
3410
3415
3420
3425
3430
3435
3440
3445
3450
3455
3460
3465
3470
3475
3480
3485
3490
3495
3500
3505
3510
3515
3520
3525
3530
3535
3540
3545
3550
3555
3560
3565
3570
3575
3580
3585
3590
3595
3600
3605
3610
3615
3620
3625
3630
3635
3640
3645
3650
3655
3660
3665
3670
3675
3680
3685
3690
3695
3700
3705
3710
3715
3720
3725
3730
3735
3740
3745
3750
3755
3760
3765
3770
3775
3780
3785
3790
3795
3800
3805
3810
3815
3820
3825
3830
3835
3840
3845
3850
3855
3860
3865
3870
3875
3880
3885
3890
3895
3900
3905
3910
3915
3920
3925
3930
3935
3940
3945
3950
3955
3960
3965
3970
3975
3980
3985
3990
3995
4000
4005
4010
4015
4020
4025
4030
4035
4040
4045
4050
4055
4060
4065
4070
4075
4080
4085
4090
4095
4100
4105
4110
4115
4120
4125
4130
4135
4140
4145
4150
4155
4160
4165
4170
4175
4180
4185
4190
4195
4200
4205
4210
4215
4220
4225
4230
4235
4240
4245
4250
4255
4260
4265
4270
4275
4280
4285
4290
4295
4300
4305
4310
4315
4320
4325
4330
4335
4340
4345
4350
4355
4360
4365
4370
4375
4380
4385
4390
4395
4400
4405
4410
4415
4420
4425
4430
4435
4440
4445
4450
4455
4460
4465
4470
4475
4480
4485
4490
4495
4500
4505
4510
4515
4520
4525
4530
4535
4540
4545
4550
4555
4560
4565
4570
4575
4580
4585
4590
4595
4600
4605
4610
4615
4620
4625
4630
4635
4640
4645
4650
4655
4660
4665
4670
4675
4680
4685
4690
4695
4700
4705
4710
4715
4720
4725
4730
4735
4740
4745
4750
4755
4760
4765
4770
4775
4780
4785
4790
4795
4800
4805
4810
4815
4820
4825
4830
4835
4840
4845
4850
4855
4860
4865
4870
4875
4880
4885
4890
4895
4900
4905
4910
4915
4920
4925
4930
4935
4940
4945
4950
4955
4960
4965
4970
4975
4980
4985
4990
4995
5000
5005
5010
5015
5020
5025
5030
5035
5040
5045
5050
5055
5060
5065
5070
5075
5080
5085
5090
5095
5100
5105
5110
5115
5120
5125
5130
5135
5140
5145
5150
5155
5160
5165
5170
5175
5180
5185
5190
5195
5200
5205
5210
5215
5220
5225
5230
5235
5240
5245
5250
5255
5260
5265
5270
5275
5280
5285
5290
5295
5300
5305
5310
5315
5320
5325
5330
5335
5340
5345
5350
5355
5360
5365
5370
5375
5380
5385
5390
5395
5400
5405
5410
5415
5420
5425
5430
5435
5440
5445
5450
5455
5460
5465
5470
5475
5480
5485
5490
5495
5500
5505
5510
5515
5520
5525
5530
5535
5540
5545
5550
5555
5560
5565
5570
5575
5580
5585
5590
5595
5600
5605
5610
5615
5620
5625
5630
5635
5640
5645
5650
5655
5660
5665
5670
5675
5680
5685
5690
5695
5700
5705
5710
5715
5720
5725
5730
5735
5740
5745
5750
5755
5760
5765
5770
5775
5780
5785
5790
5795
5800
5805
5810
5815
5820
5825
5830
5835
5840
5845
5850
5855
5860
5865
5870
5875
5880
5885
5890
5895
5900
5905
5910
5915
5920
5925
5930
5935
5940
5945
5950
5955
5960
5965
5970
5975
5980
5985
5990
5995
6000
6005
6010
6015
6020
6025
6030
6035
6040
6045
6050
6055
6060
6065
6070
6075
6080
6085
6090
6095
6100
6105
6110
6115
6120
6125
6130
6135
6140
6145
6150
6155
6160
6165
6170
6175
6180
6185
6190
6195
6200
6205
6210
6215
6220
6225
6230
6235
6240
6245
6250
6255
6260
6265
6270
6275
6280
6285
6290
6295
6300
6305
6310
6315
6320
6325
6330
6335
6340
6345
6350
6355
6360
6365
6370
6375
6380
6385
6390
6395
6400
6405
6410
6415
6420
6425
6430
6435
6440
6445
6450
6455
6460
6465
6470
6475
6480
6485
6490
6495
6500
6505
6510
6515
6520
6525
6530
6535
6540
6545
6550
6555
6560
6565
6570
6575
6580
6585
6590
6595
6600
6605
6610
6615
6620
6625
6630
6635
6640
6645
6650
6655
6660
6665
6670
6675
6680
6685
6690
6695
6700
6705
6710
6715
6720
6725
6730
6735
6740
6745
6750
6755
6760
6765
6770
6775
6780
6785
6790
6795
6800
6805
6810
6815
6820
6825
6830
6835
6840
6845
6850
6855
6860
6865
6870
6875
6880
6885
6890
6895
6900
6905
6910
6915
6920
6925
6930
6935
6940
6945
6950
6955
6960
6965
6970
6975
6980
6985
6990
6995
7000
7005
7010
7015
7020
7025
7030
7035
7040
7045
7050
7055
7060
7065
7070
7075
7080
7085
7090
7095
7100
7105
7110
7115
7120
7125
7130
7135
7140
7145
7150
7155
7160
7165
7170
7175
7180
7185
7190
7195
7200
7205
7210
7215
7220
7225
7230
7235
7240
7245
7250
7255
7260
7265
7270
7275
7280
7285
7290
7295
7300
7305
7310
7315
7320
7325
7330
7335
7340
7345
7350
7355
7360
7365
7370
7375
7380
7385
7390
7395
7400
7405
7410
7415
7420
7425
7430
7435
7440
7445
7450
7455
7460
7465
7470
7475
7480
7485
7490
7495
7500
7505
7510
7515
7520
7525
7530
7535
7540
7545
7550
7555
7560
7565
7570
7575
7580
7585
7590
7595
7600
7605
7610
7615
7620
7625
7630
7635
7640
7645
7650
7655
7660
7665
7670
7675
7680
7685
7690
7695
7700
7705
7710
7715
7720
7725
7730
7735
7740
7745
7750
7755
7760
7765
7770
7775
7780
7785
7790
7795
7800
7805
7810
7815
7820
7825
7830
7835
7840
7845
7850
7855
7860
7865
7870
7875
7880
7885
7890
7895
7900
7905
7910
7915
7920
7925
7930
7935
7940
7945
7950
7955
7960
7965
7970
7975
7980
7985
7990
7995
8000
8005
8010
8015
8020
8025
8030
8035
8040
8045
8050
8055
8060
8065
8070
8075
8080
8085
8090
8095
8100
8105
8110
8115
8120
8125
8130
8135
8140
8145
8150
8155
8160
8165
8170
8175
8180
8185
8190
8195
8200
8205
8210
8215
8220
8225
8230
8235
8240
8245
8250
8255
8260
8265
8270
8275
8280
8285
8290
8295
8300
8305
8310
8315
8320
8325
8330
8335
8340
8345
8350
8355
8360
8365
8370
8375
8380
8385
8390
8395
8400
8405
8410
8415
8420
8425
8430
8435
8440
8445
8450
8455
8460
8465
8470
8475
8480
8485
8490
8495
8500
8505
8510
8515
8520
8525
8530
8535
8540
8545
8550
8555
8560
8565
8570
8575
8580
8585
8590
8595
8600
8605
8610
8615
8620
8625
8630
8635
8640
8645
8650
8655
8660
8665
8670
8675
8680
8685
8690
8695
8700
8705
8710
8715
8720
8725
8730
8735
8740
8745
8750
8755
8760
8765
8770
8775
8780
8785
8790
8795
8800
8805
8810
8815
8820
8825
8830
8835
8840
8845
8850
8855
8860
8865
8870
8875
8880
8885
8890
8895
8900
8905
8910
8915
8920
8925
8930
8935
8940
8945
8950
8955
8960
8965
8970
8975
8980
8985
8990
8995
9000
9005
9010
9015
9020
9025
9030
9035
9040
9045
9050
9055
9060
9065
9070
9075
9080
9085
9090
9095
9100
9105
9110
9115
9120
9125
9130
9135
9140
9145
9150
9155
9160
9165
9170
9175
9180
9185
9190
9195
9200
9205
9210
9215
9220
9225
9230
9235
9240
9245
9250
9255
9260
9265
9270
9275
9280
9285
9290
9295
9300
9305
9310
9315
9320
9325
9330
9335
9340
9345
9350
9355
9360
9365
9370
9375
9380
9385
9390
9395
9400
9405
9410
9415
9420
9425
9430
9435
9440
9445
9450
9455
9460
9465
9470
9475
9480
9485
9490
9495
9500
9505
9510
9515
9520
9525
9530
9535
9540
9545
9550
9555
9560
9565
9570
9575
9580
9585
9590
9595
9600
9605
9610
9615
9620
9625
9630
9635
9640
9645
9650
9655
9660
9665
9670
9675
9680
9685
9690
9695
9700
9705
9710
9715
9720
9725
9730
9735
9740
9745
9750
9755
9760
9765
9770
9775
9780
9785
9790
9795
9800
9805
9810
9815
9820
9825
9830
9835
9840
9845
9850
9855
9860
9865
9870
9875
9880
9885
9890
9895
9900
9905
9910
9915
9920
9925
9930
9935
9940
9945
9950
9955
9960
9965
9970
9975
9980
9985
9990
9995
10000
10005
10010
10015
10020
10025
10030
10035
10040
10045
10050
10055
10060
10065
10070
10075
10080
10085
10090
10095
10100
10105
10110
10115
10120
10125
10130
10135
10140
10145
10150
10155
10160
10165
10170
10175
10180
10185
10190
10195
102



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 6769

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.4)
X	US-A-5 098 956 (JOHN E. BLASKO ET AL) * Ansprüche * * Beispiel 3 * * Spalte 5, Zeile 36 - Zeile 44 * ---	1,2,7,10	C08F220/12 C08F212/06 C08F2/02 C08F2/06 C09D133/04 C09D5/03
D,X	DE-A-22 40 312 (FORD-WERKE AG) * Ansprüche * * Seite 10, Zeile 6 - Zeile 7 * * Seite 11, Zeile 2 - Zeile 6 * * Beispiele *	1-3,7-10	
D,Y	---	2,4-6	
X	DE-A-24 41 752 (FORD-WERKE AG) * Ansprüche * * Beispiel 13 * * Seite 6, Zeile 2 - Zeile 6 * * Seite 5, Zeile 8 * ---	1-3,7-10	
Y	DE-A-42 03 278 (BASF AG) *The whole document* -----	2,4-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08F C09D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Bisher bekannt		Abgeschlossen der Recherche	
DEN HAAG		16. Dezember 1994	
		Prioste Persson, E	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : sachdienliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>Y : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus einem anderen Gebiet angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überstimmendes Dokument</p>			

INFO FORM 000000 (00/00)